

JP11255829

Title:

FLUORINE-CONTAINING ACRYLATE ESTER POLYMER AND PREPARATION THEREOF

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing fluorine-containing acrylate ester polymers having controlled stereoregularity and high syndiotacticity.

SOLUTION: A polymerizable monomer comprising a fluorine-containing acrylate ester represented by the formula: $\text{CY}\text{<1>} \text{Y}\text{<2>} = \text{CXCOO-Q=R}\text{<1>}$ (wherein $\text{R}\text{<1>}$ is 1-12C fluoroalkyl; X is H, CH₃ or the like; Q is a divalent organic group; and $\text{Y}\text{<1>}$ and $\text{Y}\text{<2>}$ are each H or F) is polymerized in the presence of a metal complex catalyst having a rare earth metal as the active center.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255829

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 20/24
4/52

識別記号

F I

C 0 8 F 20/24
4/52

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-58514

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月10日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 安田 源

広島県東広島市八本松町飯田531 シチー
コーポ401号

(72) 発明者 柏木 王明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 含フッ素アクリル酸エステル重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 立体規則性が制御され、高いシンジオタクシ
ティを有する含フッ素アクリル酸エステル重合体の製造
方法の提供。

【解決手段】 $CY^1Y^2=CXCOO-Q-R'$ で表さ
れる含フッ素アクリル酸エステルを含む重合性単量体
を、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下
に重合する。ただし、 R' は炭素数1~12のポリフル
オロアルキル基、 X はHまたはCH₃等、 Q は2価有機
基、 Y^1 、 Y^2 はHまたはF。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下式 1 で表される含フッ素アクリル酸エステルを含む重合性単量体を、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下に重合することを特徴とする含フッ素アクリル酸エステル重合体の製造方法。



ただし、式 1 中の記号は、以下の意味を示す。

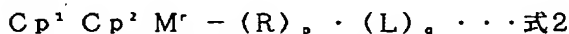
R^f : 炭素数 1 ~ 12 のポリフルオロアルキル基。

Q : 2 価有機基。

X : 水素原子、フッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基。

Y^1 、 Y^2 : 相互に独立して、水素原子またはフッ素原子。

【請求項 2】希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒が、下式 2 で表される化合物である請求項 1 記載の製造方法。



ただし、式 2 中の記号は、以下の意味を示す。

$C p^1$ 、 $C p^2$: 相互に独立して、非置換のシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであり、 $C p^1$ と $C p^2$ とは直接にまたは連結基を介して結合していてもよい。

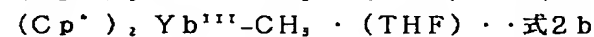
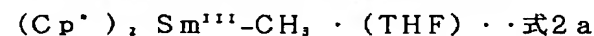
M^r : r 価の希土類金属原子であって r は 2 ~ 4 の整数。

R : 水素原子または炭素数 1 ~ 3 の直鎖アルキル基。

L : 配位能を有する溶媒。

p 、 q : p は R の数、 q は L の数を示し、それぞれ 0 ~ 2 の整数。ただし、 $r = p + 2$ である。

【請求項 3】希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒が、下式 2 a、下式 2 b、または下式 2 c で表される化合物である請求項 1 または 2 記載の製造方法。



ただし、上記式中の記号は以下の意味を示す。

$C p^*$: 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニル。

$T H F$: テトラヒドロフラン。

【請求項 4】下式 1 で表される含フッ素アクリル酸エステルの重合した単位の 1 種以上からなり、分子量が 2000 以上であり、シンジオタクチシティが 50% 以上であることを特徴とする含フッ素アクリル酸エステル重合体。



ただし、式 1 中の記号は、以下の意味を示す。

R^f : 炭素数 1 ~ 12 のポリフルオロアルキル基。

Q : 2 価有機基。

X : 水素原子、フッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基。

Y^1 、 Y^2 : 相互に独立して、水素原子またはフッ素原

子。

【請求項 5】式 1 で表される含フッ素アクリル酸エステルの重合した単位の 1 種からなるホモ重合体、または、式 1 で表される含フッ素アクリル酸エステルの重合した単位の 2 種以上からなる共重合体である請求項 4 記載の含フッ素アクリル酸エステル重合体。

【請求項 6】分子量が 2000 ~ 100000 である請求項 4 または 5 記載の含フッ素アクリル酸エステル重合体。

【請求項 7】シンジオタクチシティが 70% 以上である請求項 4、5、または 6 記載の含フッ素アクリル酸エステル重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素アクリル酸エステル重合体の製造方法、および特定のシンジオタクチシティおよび特定の分子量を有する新規な含フッ素アクリル酸エステル重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステルのホモ重合体または共重合体、または含フッ素アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体として、撥水撥油剤または光ファイバ用材料等に用いられる。

【0003】含フッ素アクリル酸エステルの重合は、一般にアゾイソブチロニトリル (AIBN) やジイソプロピルペルオキシジカーボネート (IPP) などのラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合することにより行われる。

【0004】一般的に立体規則性の制御を行う重合としては、イオン重合法が知られており、含フッ素アクリル酸エステルを $L i Z n C, H_3 (C_2 H_5)_2$ 等のアート錯体や有機アルミニウム錯体を用いて重合させた例 (J. Fluorine Chem., 61, 239 (1993)、特開平 3 - 103409) が報告されている。

【0005】また、非フッ素系のアクリル酸エステルモノマーの重合を、希土類錯体触媒を用いて実施することにより、分子量分布の制御や立体構造の選択性の制御を行った例が報告されている (J. Am. Chem. Soc., 114, 4908 (1992), Macromolecules, 26, 7134 (1993), Macromolecules, 28, 7886 (1995))。また、希土類錯体触媒として希土類金属を活性中心として有するメタロセン型触媒を用いて、分子量分布や立体規則性が制御されたメタクリル酸メチルやアクリル酸メチル等の重合体を製造した例が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】立体規則性が制御され、シンジオタクチシティが高い含フッ素アクリル酸エステル重合体は、側鎖が規則的に並ぶことから、撥水撥油性の向上、樹脂として用いた場合の耐熱性、耐薬品性

の向上、およびポリマー強度の向上などの効果が期待できる。しかし、従来のラジカル重合では、立体規則性を制御することは困難であり、目的の重合体は得られなかった。また、従来のイオン重合方法を用いて、重合体を製造した場合、重合中のイオン種の失活により分子量を十分に上げられない欠点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、今まで提供されていなかった優れた物性を有する含フッ素アクリル酸エステル重合体を提供すべく種々検討を行った。その結果、これまでに未検討であった特定の金属錯体触媒を用いて、含フッ素アクリル酸エステルを重合したところ、優れた重合体を得られることを見だし、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、下式1で表される含フッ素アクリル酸エステルを含む重合性単量体を、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下に重合することを特徴とする含フッ素アクリル酸エステル重合体の製造方法を提供する。

$CY^1Y^2 = CXCOO-Q-R' \cdots$ 式1

ただし、式1中の記号は、以下の意味を示す。

R' : 炭素数1~12のポリフルオロアルキル基。

Q : 2価有機基。

X : 水素原子、フッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基。

Y¹、Y² : 相互に独立して、水素原子またはフッ素原子。

また、本発明は、式1で表される含フッ素アクリル酸エステルの重合した単位の1種以上からなり、分子量が2000以上であり、シンジオタクチシティが50%以上であることを特徴とする含フッ素アクリル酸エステル重合体を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における式1で表される含フッ素アクリル酸エステルにおいて、R'は炭素数1~12のポリフルオロアルキル基を示す。ポリフルオロアルキル基（以下R'基と記載する。）とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。

【0010】R'基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造であるのが好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数1~3程度であり、かつR'の末端部分に存在するのが好ましい。R'基の末端部分の構造は、(CF₃)₂CF-、CF₃-、CF₂H-、またはCFH₂-等が挙げられ、CF₃-が好ましい。R'基中にはフッ素原子以外の他のハロゲン原子（例えば塩素原子）を含んでもよく、R'基の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子が挿入されていてもよい。

【0011】R'基中のフッ素原子数は、[(R'基中

に存在するフッ素原子数)/(R'基に対応する同一炭素数の対応するアルキル基中に存在する水素原子数)]×100%で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。また、R'基中には、水素原子や塩素原子が存在していてもよい。またR'基の炭素-炭素結合間にはエーテル性の酸素原子が挿入されていてもよい。

【0012】さらに、R'基は、アルキル基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換された基であるペルフルオロアルキル基が好ましい。ペルフルオロ基は直鎖構造または分岐構造であり、直鎖構造が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素-炭素原子間にはエーテル性酸素原子が挿入されていてもよい。ペルフルオロアルキル基としては、F(CF₂)_x- (xは1~13であり、1または4~8が好ましい。)で表される基が好ましい。

【0013】R'基の具体例としては、以下の基が挙げられる。CF₃-, F(CF₂)₂-, F(CF₂)₃-, (CF₃)₂CF-, F(CF₂)₄-, (CF₃)₂CF(CF₂)₂-, F(CF₂)₅-, (CF₃)₂CF(CF₂)₃-, F(CF₂)₆-, (CF₃)₂CF(CF₂)₄-, F(CF₂)₇-, (CF₃)₂CF(CF₂)₅-, F(CF₂)₈-, (CF₃)₂CF(CF₂)₆-, F(CF₂)₉-, (CF₃)₂CF(CF₂)₇-, F(CF₂)₁₀-, (CF₃)₂CF(CF₂)₈-, F(CF₂)₁₁-, (CF₃)₂CF(CF₂)₉-, H(CF₂)₂-, H(CF₂)₃-, H(CF₂)₄-, H(CF₂)₅-, H(CF₂)₆-, H(CF₂)₇-, H(CF₂)₈-, H(CF₂)₉-, FCH₂CF₂-, FCH₂(CF₂)₂-, FCH₂(CF₂)₃-, FCH₂(CF₂)₄-。

【0014】Qとしては2価炭化水素基が好ましく、特に-(CH₂)_n-または-CH(CH₃)(CH₂)_n-が好ましく、とりわけ-(CH₂)_n-が好ましい。ただし、nは1~4の整数であり、1~3が好ましい。Xは水素原子、フッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を示し、水素原子またはメチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。Y¹およびY²は同一であっても異なってもよく、同一であるのが好ましい。Y¹およびY²は、それぞれ、水素原子またはフッ素原子を示し、重合時の反応性の点からは水素原子が好ましく、耐熱性等の物性の点からはフッ素原子が好ましい。

【0015】式1で表される含フッ素アクリル酸エステルの具体例としては、下記化合物が挙げられる。なお、以下においてアクリレートとメタクリレートとを総称して(メタ)アクリレートという。2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)メチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、3-

(ペルフルオロブチル)ブロビル(メタ)アクリレート、3-(ペルフルオロオクチル)ブロビル(メタ)アクリレート。

【0016】本発明における含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)を重*

- [CY¹Y²-CX(COO-Q-R^r)]-...式1a

【0018】本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の重合した単位の1種のみからなる重合体(以下、ホモ重合体ともいう。)、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の重合した単位の2種以上からなる共重合体(以下、FA共重合体ともいう。)、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の重合した単位の1種以上と、他の重合性単量体の重合した単位の1種以上からなる重合体(以下、単に共重合体ともいう。)が挙げられ、ホモ重合体またはFA共重合体が好ましく、特にホモ重合体が好ましい。FA共重合体、共重合体はブロック重合体であってもランダム重合体であってもよい。

【0019】共重合体における他の重合性単量体としては、含フッ素アクリル酸エステル以外のモノマーであり、他の重合性単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等]、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、マレイン酸エステル[マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル等]、塩化ビニル、オレフィン[エチレン、プロピレン等]、アルキルビニルエーテル[エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等]が好ましい。共重合体中の他の重合性単量体の割合は10~50重量%が好ましい。

【0020】本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)を含む重合性単量体を、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下に重合することにより合成できる。希土類金属とは、Sc、Y、ランタノイド、またはアクチノイド等の13族金属をいう。活性中心とは、含フッ素アクリル酸エステルに配位または結合して直接重合反応を開始する部位をいう。

【0021】本発明の金属錯体触媒としては、いわゆるメタロセン触媒と呼ばれる触媒を採用するのが好ましい。メタロセン触媒としては、シクロペンタジエニルと金属イオンとの錯体、インデニルと金属イオンとの錯体、フルオレニルと金属イオンとの錯体が挙げられ、シクロペンタジエニルと金属イオンとの錯体が好ましい。

【0022】さらに、金属錯体触媒としては、下式2で表される化合物が好ましい。

Cp¹Cp²M^r-(R)。・(L)。・...式2

ただし、式2中の記号は、以下の意味を示す。

Cp¹、Cp²：相互に独立して、非置換のシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであ

* 合せた単位、すなわち、下式1aで表される重合単位を必須とする重合体である。ただし、式1a中の記号の意味は、式1における意味と同じである。

【0017】

【化1】

り、Cp¹とCp²とは直接にまたは連結基を介して結合していてもよい。

M^r：r価の希土類金属原子であってrは2~4の整数。

R：水素原子または炭素数1~3の直鎖アルキル基。

L：配位能を有する溶媒。

p、q：pはRの数、qはLの数を示し、それぞれ0~2の整数。ただし、r=p+2である。

【0023】式2中のCp¹またはCp²が置換されたシクロペンタジエニルである場合、置換基としてはメチル基、またはトリメチルシリル基が好ましい。Cp¹またはCp²中の置換基の数としては3~5が好ましい。Cp¹またはCp²の具体例としては、以下のものが挙げられる。C₁H₅、C₂(CH₃)₂、C₃H₇(CH₃)₂、C₃(CH₂CH₃)₂、C₃H₇(CH₂CH₃)₂、C₃H₇(CH(CH₃)₂)₂、C₃H₇(Si(CH₃)₃)₂、C₃H₇(CH(CH₃)₂)₂、など。

【0024】また、Cp¹とCp²とは、単結合または連結基を介して結合していてもよく、連結基を介して結合しているのが好ましい。連結基としては、-(CH₂)_n、[Si(CH₃)₂]_m、-(n、mはそれぞれ、0~3の整数であり、(m+n)は1~3である。)が好ましく、特にジメチルシリル基(nが0でmが1)、ジメチレン(nが2でmが0)であるのが好ましい。また、連結基は、エーテル性の酸素原子等のヘテロ原子を含む連結基であってもよい。

【0025】Mは活性中心となるr価の希土類金属原子であり、その価数(r)は2、3、または4である。Mは、イットリウム(Y)、イッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、ルテチウム(Lu)が好ましい。希土類金属原子の価数は2価または3価が好ましい。Rは、水素原子または炭素数1~3の直鎖アルキル基であり、メチル基が好ましい。Lは配位能を有する溶媒であり、ヘテロ原子を含む溶媒が好ましく、エーテル系溶媒が好ましい。エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル等が好ましい。

【0026】式2で表される金属錯体触媒としては、下式2a、下式2b、または下式2cで表される化合物であるのが好ましい。

(Cp¹)₂Sm^{III}-CH₃・(THF)・...式2a

(Cp¹)₂Yb^{III}-CH₃・(THF)・...式2b

(Cp^{*})、Y¹¹¹-CH₃、(THF)・・・式2c
ただし、上記の式中の記号は以下の意味を示す。

Cp^{*}：1，2，3，4，5-ペンタメチルシクロペンタジエニル。

THF：テトラヒドロフラン。

【0027】重合反応は、無水かつ無酸素の条件下で行うのが望ましい。また、重合反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で実施するのが好ましい。また、重合反応は溶媒の存在下で実施するのが好ましい。溶媒としては非極性溶媒が好ましく、特に、ベンゼン、トルエン、またはキシレンなどの芳香族系非極性溶媒が好ましい。重合時の含フッ素アクリル酸エステル量は、溶媒中に5～30重量%とするのが好ましい。濃度が5重量%未満では分子量を十分に大きくできないおそれがあり、濃度が30%重量超では重合中に系の粘性が上がり、重合の転化率が下がるおそれがある。

【0028】また、金属錯体触媒量は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)に対して0.01～10モル%が好ましく、特に0.1～5モル%が好ましい。重合時の反応温度は100℃以下が好ましく、特に-78℃～+30℃程度が好ましい。低温で重合を行うほど生成するポリマーの立体規則性が向上し、シンジオタクチシティが向上する傾向がある。

【0029】本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の1種以上が重合した単位が直鎖に連なる直鎖構造の含フッ素アクリル酸エステル重合体であるのが好ましい。すなわち、本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の重合した単位の1種からなるホモ重合体、または、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の重合した単位の2種以上からなるFA共重合体であるのが好ましい。該重合体は、含フッ素アクリル酸エステル(式1)の1種以上からなる重合性単体を、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下に重合することにより得られる。

【0030】さらに、本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、シンジオタクチシティが50%以上であるのが好ましい。シンジオタクチシティが50%以上であることにより、重合体のガラス転移点(T_g)がはるかに高くなり、耐熱性も良好になる。また、シンジオタクチシティは70%以上が好ましい。希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒の存在下に重合することにより得られる含フッ素アクリル酸エステル重合体は、シンジオタクチシティが50%以上になりうる。

【0031】一般に、シンジオタクチシティとは以下のように説明される。すなわち、鎖状重合体分子の主鎖を形成する繰り返し単位の炭素原子に2種の異なる原子または原子団(置換基)が結合しているときは、この炭素原子を中心にして立体異性が生じる。このとき任意の繰り返し単位において、主鎖に沿って隣の単位が常に反対

の立体配置を採る場合をシンジオタクチックといい、ポリマー鎖中の全立体配置の中のシンジオタクチックな部分の割合をシンジオタクチシティという。

【0032】また、主鎖に沿って隣の単位が常に同じの立体配置を採る場合をアイソタクチックといい、ポリマー鎖中の全立体配置の中のアイソタクチックな部分の割合をアイソタクチシティという。また、主鎖に沿って隣の単位の立体配置が任意である場合をアタクチックといい、ポリマー鎖中の全立体配置の中のアタクチックな部分の割合をアタクチシティという。

【0033】シンジオタクチシティは、ポリマーの立体規則性を表す指標である。本発明におけるシンジオタクチシティの値は、重合体を構成する単量体由来の重合単位の全量のうち、シンジオタクチックなトリアドの重合単位の割合をモル%で表した値をいう。なお、本明細書において、トリアドとは、重合体の繰り返し単位の3つからなる連鎖をいう。3つの繰り返し単位のカルボニル基のα-炭素(不斉炭素)の立体配置の一方をd、他方をlと表現した場合、dddまたはlllで連なる連鎖をアイソタクチックなトリアド、dlldまたはldldで連なる連鎖をシンジオタクチックなトリアド、ddl、lld、dll、lddで連なる連鎖をヘテロタクチックなトリアドという。

【0034】シンジオタクチシティは、核磁気共鳴スペクトル(NMR)法により求める。すなわち、本発明の重合体を該重合体を溶解しうる重水素化溶媒で溶解または膨潤させ、¹H-NMR法または¹³C-NMR法により測定し、シンジオタクチシティ、アイソタクチシティ、アタクチシティを反映するシグナルの積分値を測定し、これらの比を求めることにより測定できる。本発明の重合体が重水素化溶媒に難溶性である場合には、必要に応じた重水素化溶媒または重水素化されていない溶媒を追加してもよい。重水素化されていない溶媒を用いる場合にはNMRの測定に影響を及ぼさない原子を含む溶媒を選択するのが好ましく、例えば、¹H-NMRスペクトルデータに影響をおよぼさないトリクロロトリフルオロエタン(R-113)、ペルフルオロベンゼン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロヘキサン等のハロゲン化物溶媒が挙げられる。

【0035】NMRにおける測定核の選択は、重合体のスペクトルパターンに応じて適宜変更される。基本的には、¹H-NMRスペクトルによるのが好ましく、¹H-NMRデータにおける必要なピークが、他の不要なピークと重なる場合または¹H-NMRでは測定できない場合、には、¹³C-NMRスペクトルによるのが好ましい。

【0036】具体的には、含フッ素アクリル酸エステル(式1)のカルボニル基のα-炭素に結合する置換基Xが水素原子またはメチル基である場合には、該Xに由来する¹H-NMRのシグナルは、シンジオタクチックな

トリアド中の水素原子、アイソタクチックなトリアド中の水素原子、アタクチックなトリアド中の水素原子で異なるケミカルシフトを持つことを利用し、これらのシグナルの面積比を求めることにより、シンジオタクチックなトリアド (rr)、アタクチック (ヘテロタクチックともいう) なトリアド (mr)、アイソタクチックなトリアド (mm) の割合 (rr/mr/mm) が求められる。

【0037】また、含フッ素アクリル酸エステル (式1) のカルボニル基の α -炭素に結合する置換基Xがフッ素原子またはトリフルオロメチル基である場合のシンジオタクチシティは、 ^{13}C -NMRピークの面積比によって求められる。すなわち、カルボニル基の α -炭素の ^{13}C -NMRシグナルが、シンジオタクチックなトリアド中の炭素原子、アイソタクチックなトリアド中の炭素原子、アタクチックなトリアド中の炭素原子で異なることを利用して、これらのピークの面積比を求めることにより、(rr/mr/mm) が求められる。

【0038】本発明におけるシンジオタクチシティとは $[\text{rr}/(\text{rr}+\text{mr}+\text{mm})] \times 100 (\%)$ なる式から求まる値であり、該値は50%以上であり、好ましくは70%以上である。該含フッ素アクリル酸エステル重合体は、高いシンジオタクチシティを有するため、アタクチックなポリマーと比べて耐熱性および強度の点で優れる。また、シンジオタクチシティが高いほどこれらの物性は向上する。本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、従来の含フッ素アクリル酸エステル重合体に耐熱性、強度の面、さらには撥水撥油性の面で優位な物性を有する。さらに、該含フッ素アクリル酸エステル重合体の分子量は2000以上であり、分子量が高い方が強度および物性の点で好ましいことから、14000以上であることがよい。また、分子量は100000以下であるのが好ましい。

【0039】本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、撥水撥油剤または光ファイバ用材料等に用いられる。本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は立体規則性が制御され、シンジオタクチシティが高いことから、撥水撥油性の向上、樹脂として用いた場合の耐熱性、耐薬品性の向上、およびポリマー強度の向上などの効果を有する優れた重合体である。

【0040】

【実施例】【例1】十分に水分、空気を除いたシュレンク管に、触媒として $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Sm}^{\text{III}}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{THF})$ の0.037g (0.07mmol) を仕込み、乾燥トルエン15mlで希釈した。内温を0℃に調整した後、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート1ml (1.18g/7.0mmol) を仕込み重合を開始した。重合温度0℃で3時間反応させた後、反応系にメタノールを加えてから、常温まで昇温し、さらにメタノールを加えて生成した重合体を沈降さ

せ、遠心分離を行い、重合体を単離した。重合体の乾燥は減圧乾燥により行った。生成した重合体の収率は0.8217g (収率70%) であった。

【0041】生成した重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定した結果、数平均分子量 M_n は17600であり、分子量分布 M_w/M_n (ただし M_w は重量平均分子量) は1.12であった。得られた重合体の ^1H -NMRスペクトルを測定し、シンジオタクチシティを求めた結果70% (少数点以下は四捨五入。以下同様。) であった。さらに熱分析により得られた重合体の T_g (ガラス転移温度) を測定したところ76.4℃であった。

^1H -NMR δ (ppm): 4.34 (brs, CH_2O), 1.93, 1.56 (br, 主鎖 CH_2), 1.25 (brs, CH_3 , アイソタクチックなH), 1.67H), 1.09 (brs, CH_3 , アタクチックなH, 28.00H), 0.94 (brs, CH_3 , シンジオタクチックなH, 70.33H)。

【0042】【例2】例1の方法において重合温度を25℃に変更して重合を行った。生成した重合体の収率は40%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は25900であり、 M_w/M_n は1.27であり、シンジオタクチシティは64%であり、 T_g は75.8℃であった。

【0043】【例3】例1の方法において重合温度を-78℃に変更して重合を行った。生成した重合体の収率は10%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は48500であり、 M_w/M_n は1.16であり、シンジオタクチシティは80%であり、 T_g は78.8℃であった。

【0044】【例4 (比較例)】アルゴン置換した50mlの2口フラスコに2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート4.1g (24mmol)、ラジカル重合開始剤AIBN 0.02g (0.12mmol) を仕込み、乾燥トルエン45mlに溶解した。その後、内温を80℃に昇温し重合を開始した。15時間反応させた後、常温まで冷却し、メタノールを加えて生成した重合体を沈降させ、遠心分離を行い、重合体を単離した。重合体の乾燥は減圧乾燥により行った。生成した重合体の収率は30%であった。生成した重合体についてGPCにより分析した結果、 M_n は8700であり、 M_w/M_n は2.04であり、シンジオタクチシティは48%であり、 T_g は60.3℃であった。すなわち、50%以上のシンジオタクチシティは得られず、 T_g も低くなった。

【0045】【例5 (比較例)】例4の方法において開始剤をアニオン重合開始剤 $n\text{-BuLi}$ (2.0Mシクロヘキサン溶液12ml) に変更し、重合温度を-78℃に変更して重合を行った。生成した重合体の収率は43%であった。生成した重合体について同様に分析した

結果、 M_n は13500であり、 M_w/M_n は1.96であった。得られた重合体はアイソタクチックなものとなり、そのアイソタクチシティは83%であった。 T_g は43.5°Cであった。すなわち、50%以上のシンジオタクチシティは得られず、 T_g も低くなった。

【0046】[例6] 例1の方法における触媒量を0.024g (0.047mmol) とし、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに2- (ペルフルオロオクチル) エチルメタクリレートを1.1ml (1.75g/3.3mmol) 用いたこと以外は、例1と同様の方法で重合体を得た。生成した重合体の収率は100%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は17000であり、 M_w/M_n は1.44であり、シンジオタクチシティは60%であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 4.00 (brs, CH_2O), 2.25 (brs, CF_2CH_2), 1.70 (brs, 主鎖 CH_2), 1.00 (brs, CH_3 , アイソタクチックなH, 20H), 0.80 (brs, CH_3 , アタクチックなH, 20H), 0.70 (brs, CH_3 , シンジオタクチックなH, 60H).

【0047】[例7] 例1において触媒量を0.024g (0.047mmol) とし、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに2- (ペルフルオロオクチル) エチルメタクリレート1.5ml (2.46g/4.7mmol) を用い、重合温度25°Cとしたこと以外は、例1と同様の方法で重合体を得た。生成した重合体の収率は85%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は63200であり、 M_w/M_n は4.62であり、シンジオタクチシティは72%であった。

【0048】 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 4.14 (brs, CH_2O), 2.30 (br, 主鎖 $\text{CH}+\text{CF}_2\text{CH}_2$), 1.74 (brs, 主鎖 CH_2 , アイソタクチックなH+アタクチックなH, 14.78H), 1.49 (brs, 主鎖 CH_2 , シンジオタクチックなH, 72.15H), 1.31 (brs, 主鎖 CH_2 , アイソタクチックなH+アタクチックなH, 13.07H).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ (ppm) : 57.5 (s, CH_2O), 42.4 (s, 主鎖 CH_2 , シンジオタクチックなC: アイソタクチックなC+アタクチックなCに分裂しておりそれらの積分比は72.22C:27.78C), 35.8 (br, 主鎖 CH), 31.5 (t, CF_2CH_2).

【0049】[例8] 例1の方法において触媒量を0.024g (0.047mmol) とし、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに3- (ペルフルオロプロチル) プロピルメタクリレート1.63g (4.7mmol) を用い、重合温度0°Cとしたことと

外は例1と同様の方法で重合体を得た。生成した重合体の収率は90%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は35000であり、 M_w/M_n は2.88であり、シンジオタクチシティは73%であった。

【0050】[例9] 例1の方法において触媒量を0.037g (0.07mmol) とし、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに2, 2, 2-トリフルオロエチル- α -トリフルオロメチルアクリレート1.55g (7.0mmol) を用いたこと以外は例1と同様の方法で重合体を得た。生成した重合体の収率は87%であった。生成した重合体の収率は90%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は24600であり、 M_w/M_n = 1.13であり、シンジオタクチシティ70%であった。

【0051】[例10] 例1の方法において触媒を $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Yb}^{\text{III}}-\text{CH}_3 \cdot (\text{THF})$ とし、触媒量を0.037g (0.07mmol) としたこと以外は例1と同様にして重合を行った。生成した重合体の収率は87%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は18000であり、 M_w/M_n は1.11であり、シンジオタクチシティは70%であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 4.34 (brs, CH_2O), 1.93, 1.56 (br, 主鎖 CH_2), 1.25 (brs, CH_3 , アイソタクチックなH, 1.88H), 1.09 (brs, CH_3 , アタクチックなH, 27.81H), 0.94 (brs, CH_3 , シンジオタクチックなH, 70.31H).

【0052】[例11] 例1の方法において触媒を $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Y}^{\text{III}}-\text{CH}_3 \cdot (\text{THF})$ とし、触媒量を0.031g (0.07mmol) としたこと以外は例1と同様にして重合を行った。生成した重合体の収率は83%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は17800であり、 M_w/M_n は1.13であり、シンジオタクチシティは73%であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 4.34 (brs, CH_2O), 1.93, 1.56 (br, 主鎖 CH_2), 1.25 (brs, CH_3 , アイソタクチックなH, 1.08H), 1.09 (brs, CH_3 , アタクチックなH, 25.67H), 0.94 (brs, CH_3 , シンジオタクチックなH, 73.25H).

【0053】[例12] 例1の方法における2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートに2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロプロチルメタクリレートを0.7ml (0.96g/3.85mmol) 用いたこと以外は、例1と同様の方法で重合体を得た。生成した重合体の収率は100%であった。生成した重合体について同様に分析した結果、 M_n は9000であ

13

り、 M_w/M_n は 1.20 であり、シンジオタクチシティは 70% であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) : 4.34 (brs, CH_2O), 1.89 (brs, 主鎖 CH_2), 1.25 (brs, CH_3 , アイソタクチックな H, 5.8 H), 1.08 (brs, CH_3 , アタクチックな H, 24.2 H), 0.94 (brs, CH_3 , シンジオタクチックな H, 70.0 H).

【0054】

14

【発明の効果】本発明の含フッ素アクリル酸エステル重合体は、立体規則性が制御され、高いシンジオタクチシティを有することから、撥水撥油性の向上、樹脂として用いた場合の耐熱性、耐薬品性の向上、およびポリマー強度の向上などの効果が期待できる有用性に優れた重合体である。また、本発明の製造方法によれば、含フッ素アクリル酸エステル重合体を特定の金属錯体触媒を用いて重合するだけで、立体規則性が制御され、高いシンジオタクチシティを有する重合体を得られる。